バイオフィルター用テーラーメイド細孔構造を 有する窒化ケイ素多孔体の開発 II. テープ成型プロセスの開発と多孔体強度*

松岡 剛¹ 白石 諒² 阿南 努³
太田 能生⁴ 北山 幹人⁵

Development of Porous Silicon Nitride with Tailor-made Pore Structure for Bio-Filter: II. Development of Tape Casting Process and Strength of Porous Body

by Tsuyoshi MATSUOKA^a, Ryo SHIRAISHI^a, Tsutomu ANAN^a, Yoshio OHTA^a,
and Mikito KITAYAMA^{a*}

a. Department of Life, Environment and Materials Science, Fukuoka Institute of Technology,
Fukuoka, 811-0295 Japan (*Corresponding author E-mail: kitayama@fit.ac.jp)

In order to develop the "Bio-filter", silicon nitride porous bodies with complex pore structure were fabricated using the tape casting process. Macro-pores with diameters about 100 micron were introduced through the bulk silicon nitride porous bodies with micro-pores with diameters about 1 micron by stacking polyethylene meshes between the green sheets of silicon nitride, and being followed by burning out them in air. By optimizing the fabricating conditions, silicon nitride porous bodies with sufficiently high strength for the filter application were successfully obtained. By introducing the macro-pores, the strengths of silicon nitride porous bodies significantly decreased from about 200 MPa to less than 50 MPa, which was found to be due merely to the increase of porosity.

KEY WORDS: Silicon Nitride, Porous Material, Bio-Filter, Complex Pore Structure, Tape Casting, Strength

1. 緒 言

窒化ケイ素焼結体は、その原料粉末である α - Si_3N_4 が液相焼結中に相転移し、 β - Si_3N_4 の針状結晶が絡み合った微細組織を発達させるため、強度、靱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性に優れた材料として知られている¹⁾。窒化ケイ素と、その原料粉末に含まれる不純物酸素、並びに、焼結助剤が高温で反応して生成する液相は、窒化ケイ素焼結体の焼結性や機械的特性を決定する¹⁾。また、液相は冷却後、粒相相であるオキシナイトライドガラス相を生成するが、窒化ケイ素焼結体を構成する2つの相、すなわち、窒化ケイ素結晶相とオキシナイトライドガラス相は、共に化学的に極めて安定であるため²⁻⁴⁾、窒化ケイ素焼結体は、耐熱性、耐腐食性の面でも優れた材料である。よって、 β - Si_3N_4 針状結晶が絡み合った細孔構造を持つ多孔質組織を実現することにより、高強度、耐衝撃性を有し、且つ、耐食性と透過性能に優れた多孔体を作製することが可能であり、現在、高温の排ガスフィルター⁵⁾や精密(限外)ろ過フィルター⁶⁾等へ応用され始めている。

生物膜による水処理、特に、多孔質濾材を生物膜の担体とする

生物膜濾過装置(以下、バイオフィルターと称する)は、有機性排水を浄化する処理技術として活性汚泥法と共に古くから用いられている⁷⁾。微生物と同程度の大きさ(サブミクロン~数ミクロン)の細孔構造(以下、マイクロ細孔と呼ぶ)を有する多孔質担体には、微生物がよく生育することが知られている。今、Fig. 1に示すように、多孔質担体に数十~数百ミクロン程度の間隔で処理水が通過する直径数十~数百ミクロンの細孔(以下、マクロ細孔と呼ぶ)を設ければ、処理水に直接ふれるマクロ細孔表面には

Fig.1 Schematics for showing the concept of "Bio-filter".

* 2009年3月30日受付 2009年7月21日受理 資源・素材学会九州支部平成20年度春季例会にて発表

1. 福岡工業大学大学院 学生

2. 福岡工業大学大学院 学生

3. 福岡工業大学大学院 学生

4. 普通会員 福岡工業大学大学院 工学研究科 生命環境科学専攻 教授

5. 普通会員 福岡工業大学大学院 工学研究科 生命環境科学専攻 教授

[著者連絡先] FAX: 092-606-0728

E-mail: kitayama@fit.ac.jp

キーワード: 窒化ケイ素, 多孔体, バイオフィルター, 複合細孔構造, テープ成型, 強度

処理水中の栄養分を好氣的に分解する好気性細菌層が形成され、マクロ細孔間には酸素が供給され難いため嫌気性細菌層が形成されることが期待される。好気性細菌と嫌気性細菌は、お互いに栄養分や酵素を補完しあう共同体（コンソーシアム）を形成し、単独の場合に比べ遥かに大きな分解効率を示す可能性がある。本研究の目的は、このような細菌コンソーシアムを実現するために、多孔質担体の細孔構造（マイクロ細孔径や分布、マクロ細孔径やその間隔）を最適化（テラーメイド）することにある。既に、コーゼライトハニカムセラミックスを微生物担体として用いたバイオリクターによる醸造食品の製造例⁸⁾や、ガラスセラミック多孔体を用いたバイオフィルターによる有害重金属含有排水を処理した例は報告されているが⁹⁾、本研究では、上記の「好気性-嫌気性細菌コンソーシアム」により、トリクロロエチレン、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、ダイオキシン等の有害有機物質含有排水処理や、高濃度の有機物質を含む排水の効率的な処理、さらには、単独の微生物では生産することのできない有用物質の生産などをターゲットとしている。

グリフィスの破壊理論¹⁰⁾から、破壊靱性 K_C の小さなセラミックス材料においては、数百ミクロン程度のマクロ細孔を設けた場合、多孔体の強度は著しく低下することが予想される。よって、多孔体を構成する材料は、破壊靱性の大きな材料を選択する必要がある。先に述べたように、マイクロ細孔を有する窒化ケイ素多孔体は、 β - Si_3N_4 の針状結晶が絡み合っているため、ガラスに比較して遥かに強度が大きく、さらに、耐熱性、耐腐食性の面でも優れた材料であることから、本目的に最適な材料であると思われる。

前報¹¹⁾では、窒化ケイ素多孔体作製に適した新規な焼結助剤の探索を行った。その結果、 BaCO_3 は、焼結助剤が反応して液相が生じ始める 1400°C 以上の高温で熱分解するため焼結体内部にガス圧が生じ、焼結を阻害できることを見出した。得られた多孔体には、 β - Si_3N_4 針状結晶が絡み合ったマイクロ細孔を有する微細組織が観察された。結論として、 BaCO_3 は、焼結は阻害するが α - β 相転移は進行させる、窒化ケイ素多孔体作成に適した助剤であることが確認された。本報では、テープ成型法¹²⁾を用いて、前報で得られたマイクロ細孔多孔体に、さらにマクロ細孔を導入した。得られた複合細孔構造を有する多孔体の強度評価を行い、マイクロ細孔のみを有する多孔体の強度と比較したので、その結果を報告する。

2. 実験

2・1 CIP 成型プロセス

マクロ細孔導入の効果を確認するため、まず、種々の粒径と気孔率を有するマイクロ細孔多孔体を作製した。市販の α - Si_3N_4 微粉末 E-05（宇部興産社製、比表面積 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、もしくは、E-10（宇部興産社製、比表面積 $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ）の 90 mol% に対して、 BaO 、 MgO をそれぞれ 7 mol%、3 mol%（ BaO のみ BaCO_3 の形で添加）添加し、メタノールを溶媒として窒化ケイ素製遊星ボールミルで 2 h 混合後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。 110°C で 2 h 乾燥後、混合粉末を 60 mesh のナイロン篩で解砕した。得られた混合粉末をゴム型に投入し、ゴム型内部を真空にして密封後、100 MPa の静水圧プレス（CIP）処理により成型した。BN 製るつぼ中、得られた成型体を 1.0 MPa の窒素圧下（窒化ケイ素の分解を抑制するため）、 1850°C で 0, 2, 4, 8 h 焼成した。

2・2 テープ成型プロセス

市販の α - Si_3N_4 微粉末 E-10 の 90 mol% に対して、 BaO と MgO （ BaO ：関東化学社製試薬特級 BaCO_3 の形で添加、 MgO ：高純度化

Fig.2 Schematics for showing the tape casting process.

学研究所社製 純度 99.99%) をそれぞれ 7 mol% と 3 mol% 添加し、メタノールを溶媒として窒化ケイ素製遊星ボールミル（フリッチュ・ジャパン社製 P-5：ボール径 5 mmφ）で 2 h 混合後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。 110°C で 2 h 乾燥後、混合粉末を 60 mesh のナイロン篩を通過させることにより解砕した。1 l のポリエチレン（PE）ポットに、5 mmφ の Al_2O_3 ボール 300 g、上記の混合粉 75 g、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂 15 g、可塑剤としてアジピン酸ジオクチル（DOA）5 g、溶媒としてブタノール 115 ml を加えて 12 h 混合後、真空脱泡することによりテープ成型用（tape casting）ペーストを得た。

マクロ細孔を導入するために今回試みた方法を Fig. 2 に模式的に示す。市販の塗工機（井元製作所製 IMC-7000 型）のガラス板上に 0.1 mm 厚のテフロンテープを敷き (i)、ペーカーアプリケーション（井元製作所製 BAP-3、塗布幅 100 mm）を用いて、上記で得られたペーストを 250 μm 厚の塗膜とした (ii)。1 h 静置乾燥後、得られた塗膜上に 100 mesh のポリエチレン製網（株）サンブラテック製 PE100：オープニング 224 μm、線径 122 μm、厚さ 244 μm）を固定し (iii)、上記ペーストを同様な条件で再度コーティング後 (iv)、72 h 静置乾燥した。得られたグリーンシートをテフロンテープから剥がし、28 × 52 mm の大きさに切断後 (v)、所定の枚数を向きを揃えて積層し、同寸法の金型に投入し

Fig.3 Directions for SEM observation.

Fig.4 Microstructures of the Si_3N_4 porous body with complex pore structure fabricated by the tape casting process observed from the (A) and (B) directions shown in Fig. 3.

た。金型を 120°C で 1 h 加熱後、10 MPa の圧力で積層体を圧着した (vi)。今回、マクロ細孔間の間隔が強度に及ぼす影響を検討するため、このテープ成型→圧着プロセスの際、ポリエチレン網を内部に導入したグリーンシート（網有）と、導入していないグリーンシート（網無）を重ねる比率を 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 0:1 と変化させた。金型を放冷後、圧着した成型体を取り出し、大気中 $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 450°C までゆっくり昇温することにより脱バインダーを行った。脱バインダー後、さらに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 550°C まで昇温して 1h 保持することにより、成型体中の残留炭素を除去した。BN 製のつぼ中、得られた成型体を 1.0 MPa 窒素雰囲気下、 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ でゆっくり昇温し、 1850°C -2 h の条件で焼成した。

2・3 多孔体の評価

得られた焼結体は、アルキメデス法により密度を決定し、気孔率を算出した。また、粉末 X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$ 線使用：測定範囲 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$) による結晶相の同定を行った。焼結体をダイヤモンドブレードを用いて切断後、金コーティングを施し、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微構造観察を行った。特に、テープ成型プロセスで作製された試料は、Fig. 3 に示すように、テープに平行な方向 (A) と垂直な方向 (B) から微構造観察を行った。また、窒化ケイ素結晶の平均粒子径は、撮影した SEM 写真上に無作為に

Fig.5 Magnified view of the microstructure shown in Fig. 4 (B).

Fig.6 Appearance of a bending test specimen obtained from the (1:0) porous body.

直線を数本引き、これを横切る窒化ケイ素針状粒子の幅を計測することにより算出した。また、ダイヤモンドブレードを用いて、焼結体から $3 \times 4 \times 50 \text{ mm}$ の試験片をグリーンシートに平行な方向に切り出し、#400 のダイヤモンドホイールを用いて表面仕上げを行った後、JIS R1601 にもとづいて室温下クロスヘッドスピード $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ で 3 点曲げ強度の測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 4 (A) と (B) は、積層したグリーンシートを圧着後、脱バインダーを行い、 1850°C -2 h で焼成した試料を Fig. 3 に示す (A) と (B) のそれぞれの方向から電子顕微鏡で観察した微構造を示す。写真から明らかなように、窒化ケイ素内部には、PE 網を除いた跡が明瞭に観察され、今回開発されたテープ成型プロセスにより細孔径が $100 \mu\text{m}$ 程度の貫通気孔を有する窒化ケイ素多孔体を作成することに成功したことが確認された。また、Fig. 5 は Fig. 4 (B) を拡大したものであるが、細孔内には、微生物を担持し易い窒化ケイ素の針状結晶がよく発達しており、その間隙は $1 \mu\text{m}$ 内外であることから、本研究の目的である複合細孔構造を得ることができたことが判る。

網有グリーンシートのみを積層して作成した多孔体 (1:0) は、Fig. 6 に示すように層間の剥離が顕著であり、強度試験片を作製中に破壊することがほとんどであった。この層間剥離は、積層後の脱バインダー過程で PE 網が分解する際に起こったと考え、網有グリーンシートに挿入する網無グリーンシートの数量比を 1:1, 1:2, 1:3 と増やしてみたところ、1:2 までは層間剥離が確認されたが、1:3 では層間剥離がほとんど観察されなくなり、切断した試料のほとんどから強度試験片を作製することができた。今回、強度試験片を作成できた試料については、気孔率と破壊強度の測定を行った。Table 1 は、今回作成した多孔体の作製条件、破壊強度 (MPa)、並びに、気孔率 (%) をまとめたものである。表より、マイクロ細孔のみの試料の破壊強度は 200 MPa 前後であるのに対し、マクロ細孔を導入した試料の破壊強度は 100 MPa を大きく下回るものが多く、マクロ細孔の導入によって著しく強度が低下したことがわかる。しかしながら、マクロ細孔の導入は気孔率も増加させており、著しい強度低下が大きな欠陥を導入したこと

Table 1 Fabrication methods, average grain sizes, porosities and fracture strengths of Si₃N₄ porous bodies.

Processing	Stacking ratio of green sheets*	Powder	Sintering condition	Average grain size (μm)	Porosity (%)	Fracture strength (MPa)	Standard deviation (MPa)
CIP		E-05	1850°C-0h	1.90	35.1	204	42.0
			1850°C-2h	1.60	32.1	251	20.5
			1850°C-4h	2.05	32.9	267	72.4
			1850°C-8h	2.04	34.8	233	20.3
		E-10	1850°C-0h	1.80	32.6	264	32.7
			1850°C-2h	1.23	34.7	244	8.9
			1850°C-4h	1.39	35.5	181	14.7
			1850°C-8h	1.76	42.5	152	29.9
Tape casting	1:0	E-10	1850°C-2h	1.09	52.2	35.6	8.1
	1:1			1.14	55.5	27.6	27.4
	1:2			0.75	57.4	33.2	19.3
	1:3			1.67	45.7	75.8	36.0
	0:1			N.A.	49.1	73.4	23.3

* Ratio of the numbers of green sheets with and without the PE mesh when stacking them.

によるものなのか、単に気孔率の増加によるものかを判断することは難しい。

これまで、多孔体の気孔率 P と強度 σ の関係に関しては様々な検討が成されてきており、種々の材料に対して次の (1) ~ (5) 式が提案されている。

$$\sigma = \sigma_0(1 - P^a) \quad (1)$$

$$\sigma = a' - b' \log P = b' \log \left(\frac{1}{P_e} \right) \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-b_1 P_1 - b_2 P_2} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_0(1 - P)^a \quad (5)$$

すべての式において、 σ_0 は緻密な焼結体 $P = 0$ における強度を表し、 a, a', b, b' は定数である。(1) 式と (2) 式は、Schiller¹³⁻¹⁵⁾ がセッコウ水和物の強度試験の解析に用いた式である。(2) 式においては、事実上強度を示さなくなる気孔率 $P_0 < 1$ の存在を認め、実効気孔率 $P_e = P/P_0$ を用いている。また、(3) 式は、気孔率 3 ~ 62% のアルミナ焼結体から得た気孔率と圧縮強度のデータ¹⁶⁾ を Duchworth¹⁷⁾ が解析した際に用いた式である。Spriggs¹⁸⁾ は、独立した閉気孔と連続した開気孔の影響を区別して、(4) 式で表現した。 P_1 と P_2 は、それぞれ、閉気孔と開気孔の気孔率、 b_1 と b_2 は正の定数である。また、(5) 式は、(3) 式や (4) 式が高気孔率の焼結体には適用できないことから、Dutta 等¹⁹⁾ によって提案された式である。この中で、特に (3) 式は、その後、種々のセラミックス焼結体において妥当性が確認されており²⁰⁻²⁵⁾、最近では窒化ケイ素焼結体においても報告されている^{26, 27)}。よって、本研究で作製したすべての多孔体の気孔率と破壊強度の関係を (3) 式に基いて整理してみたところ、Fig. 7 に示す通り、マクロ細孔の有無に関わらず、良い直線性を示すことが分かった。このことは、細孔径が 100 μm 程度の貫通気孔は、グリフィス理論における critical crack size 未満であることを示唆しており、さらには、多孔体においても β-Si₃N₄ の針状結晶が絡み合った微細組織に由来するクラックブリッジング機構が大きな破壊靱性値を与えていることを示唆する。多孔体強度の材料による違いを比較するため、

Fig. 7 Relationship between the porosities and bending strengths of Si₃N₄ (this work) and Al₂O₃ (reference 28) porous bodies.

Fig. 7 にはアルミナ焼結体のデータ²⁸⁾ もプロットしてある。このデータは広い気孔率の範囲で測定され、本研究と同様に室温曲げ強度試験で評価されており、さらに、本研究で作製された窒化ケイ素試料と同程度の平均粒子径 (1 μm 前後) を有するアルミナ試料であるため、選択した。アルミナは、気孔率 30% 程度までは直線性を示しているが、それ以上の気孔率では急激に強度が低下しており、気孔率が 43% を超えるとフィルターとしてはほとんど実用的ではない強度である 10 MPa 以下のレベルまで低下している。これに対し、本研究で得られた窒化ケイ素多孔体は、気孔率 50% を超えても気孔率 40% のアルミナと同等の強度を示していることが分かる。これらのことは、アルミナ試料においては気孔率 40% 以上で細孔の最大径が critical crack size に近づくこと、さらには、窒化ケイ素多孔体の破壊靱性値がアルミナ多孔体に比べて遥かに大きいことを示唆している。

Fig. 7 より得られた (3) 式における定数 b の値は、 3.95 ± 0.27 であった。Table 2 は、これまで種々の材料について報告された定数 b の値と、本研究で得られた値をまとめたものであるが、 b は 2 から 9 程度まで大きくばらついており、同じ材料間でも大きな差があることが判る。このばらつきの要因としては、次の i)

Table 2 Comparison of the value of b in the eqn. 3 for various materials.

Material	Testing method	b	Reference
Al ₂ O ₃	compression	8 ~ 9	16
	compression	5.1	22
	bending	6.0 ~ 8.3	24
ZrO ₂	compression	7	16
	compression	6.4	22
ThO ₂	compression	6.6	20
	bending	3.7 ~ 5.5	
BeO	bending	2.18 ~ 2.51	25
Si ₃ N ₄	bending	2.2 ± 0.3	27
		3.95 ± 0.27	This work

と ii) が考えられる。

- i) 気孔率と同様、多結晶体の粒子径もまた多孔体の強度に大きく影響すること。具体的には、強度は G^a (G は平均粒子径、 a は定数である) に反比例することが報告されている¹⁷⁾。
- ii) 気孔の形や方向と空間分布が、セラミック多孔体の強度を決定する主要な要因であること^{20, 29, 30)}。

Knudsen²⁰⁾ は、i) に示す平均粒子径 G の強度 σ に対する影響について、気孔率 P の影響と合わせ、次の式を提案した。

$$\sigma = kG^{-a}e^{-bP} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 a , b , k は定数である。Passmore 等²³⁾ は、アルミナ焼結体の強度、粒子径、気孔率を詳細に調査し、平均粒子径 2.2 μm と 30 μm のアルミナ焼結体では、 b の値がそれぞれ 9.35 と 0.34 と大きく異なることを示した。しかしながら、本研究で得られた多孔体の平均粒子径は 1 ~ 2 μm と試料間で大きな違いがないため、粒子径による影響はほとんど顕在化していないものと思われる。複合細孔構造を有する窒化ケイ素多孔体の強度に対する粒子径の影響については、今後の検討を待つ。また、テープ成型法で作製された試料は、気孔分布が層状を成しており、ii) の検討も極めて重要である。今回強度測定に供された試料はグリーンシートに対して平行に切り出されているため、今後、グリーンシートに垂直な 2 方向から切り出した試料の強度測定を行う必要がある。

4. 結 論

バイオフィルターの開発を目的として、テープ成型プロセスを用い、複合細孔構造を有する窒化ケイ素多孔体を作製した。グリーンシート間にポリエチレン網をはさみこんで積層後、空気中でポリエチレン網を焼成・除去することにより、1 μm 前後の細孔径を有するマイクロ細孔多孔体のバルク中に 100 μm 程度のマクロ貫通気孔を層状に導入した。本プロセスを最適化することにより、フィルターとして十分な強度を有する窒化ケイ素多孔体を得ることに成功した。マクロ貫通細孔の導入により、多孔体の破壊強度は 200MPa 前後から 50MPa 以下へ著しく低下したが、これは単に気孔率の増大によることが判った。

謝辞 本研究は、文部科学省ハイテクリサーチセンター整備事業（平成 17 年度～平成 21 年度）による私学助成を得て行われた。

References

- 1) G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting: J. Mater. Sci., **22** (1987), 3041-3086.
- 2) F. L. Riley: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000), 245-262.
- 3) G. H. Frischat and K. Sebastian: J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985), C-305-7.
- 4) B. Steffestun and G. H. Frischat: J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993), 699-704.
- 5) I. Hayashi, N. Shinohara, T. Watanabe, H. Takahashi: Research Report of Asahi Glass, **56** (2006), 25-27.
- 6) J.-J. Park: Chemical Engineering, **69** (2005), 444-446.
- 7) *Encyclopedia of Environmental Technology and Equipment*, (SANGYO CHOSAKAI, Tokyo, 2003), pp.117-125.
- 8) H. Horitsu: Ceramics, **24** (1989), 628-632.
- 9) A. M. Garcia, D. A. Moreno and C. Ranninger: Am. Ceram. Soc. Bull., **83** (2004), 18-21.
- 10) A. A. Griffith: Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, **221** (1920), 163.
- 11) T. Anan, M. Kitayama and Y. Ohta: Journal of MMIJ, **124** (2008), 245-248.
- 12) K. Hirao, M. Ohashi, M. E. Brito and S. Kanzaki: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995), 1687-1690.
- 13) K. K. Schiller: Nature, **180** (1957), 862-863.
- 14) K. K. Schiller: *Mechanical Properties of Non-Metallic Brittle Materials*, (ed. by W. H. Walton, Butterworths, London, 1958), p. 35.
- 15) K. K. Schiller: Brit. J. Appl. Phys., **11** (1960), 338.
- 16) E. Ryshkewitch: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), 65-68.
- 17) W. Duckworth: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), 68.
- 18) R. M. Spriggs: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), 454.
- 19) S. K. Dutta: A. K. Mukhopadhyay and R. M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., **71** (1988), 942.
- 20) F. P. Knudsen: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), 376-387.
- 21) R. L. Studt and R. H. Fulrath: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), 182-188.
- 22) L. J. Trostel, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), 563-564.
- 23) E. M. Passmore, R. M. Spriggs and T. Vasilos: J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965), 1-7.
- 24) R. M. Spriggs and T. Vasilos: J. Am. Ceram. Soc., **46** (1963), 224-228.
- 25) R. E. Fryxell and B. A. Chandler: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), 283-291.
- 26) K. K. Phani, S. K. Niyogi and A. K. De: J. Mater. Sci. Lett., **7** (1988), 1253-1256.
- 27) J.-F. Yang, T. Ohji, S. Kanzaki, A. Diaz and S. Hampshire: J. Am. Ceram. Soc., **85** (2002), 1512-1516.
- 28) T. Ostrowski and J. Rödel: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999), 3080-3086.
- 29) R. W. Rice and W. Freiman: *Ceramic Microstructures*, 76, (ed. by R. M. Fulrath and J. A. Pask, Westview, 1977), p. 800.
- 30) R. W. Rice: *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 11, (Academic, 1977), p. 199.